



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07F 17/00, C08F 4/60, C08G 59/00, 59/68</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/06419</p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月11日(11.02.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03379</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月29日(29.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/219166 1997年7月30日(30.07.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) オーテックス株式会社(AUTEX, INC.)(JP/JP] 〒162-0067 東京都新宿区富久町16-5 新宿高砂ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 日和佐伸(HIWASA, Shin)(JP/JP] 〒300-1424 茨城県稲敷郡新利根町下太田4574-1 オーテックス株式会社 テクニカルセンター内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 朝倉勝三(ASAKURA, Shozo) 〒101-0051 東京都千代田区神田神保町2丁目5番地 開拓社ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: NOVEL CRYSTALLINE ION-ASSOCIATION SUBSTANCE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND LATENT PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR</p> <p>(54)発明の名称 新規なイオン会合体結晶性物質、その製法及び光潜在性重合開始剤</p> <p>(57) Abstract A latent photopolymerization initiator comprising a crystalline ion-association substance represented by the general formula (I): <math>[(C_5(R^1)_n)_2m M_m]^{1+} [B(R^2)_4]^{-1}</math>. It can polymerize a cationically polymerizable organic substance with the aid of only light irradiation without additional heating. It is extremely stable when stored alone or as a mixture with a cationically polymerizable organic substance.</p>		

## (57)要約

## 一般式(I)



で表されるイオン会合体結晶性物質で構成される光潜在性重合開始剤は、  
付加的に加熱することなく光照射のみでカチオン重合性有機物質を重合  
でき、単独で又はカチオン重合性有機物質に配合された状態で保存され  
る際にも極めて安定である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

## 明 細 書

新規なイオン会合体結晶性物質、その製法及び光潜在性重合開始剤

## 技術分野

5 本発明は、新規なイオン会合体結晶性物質、その製法及び当該イオン会合体結晶性物質でなるカチオン重合性有機物質用の光潜在性重合開始剤に係る。

## 背景技術

10 カチオン重合性有機物質、中でもエポキシ樹脂は、自動車産業、住宅・建材産業、土木・建築産業、航空機産業、電気・電子産業等の各種産業において接着剤、シール剤、塗料等として広く利用されている。

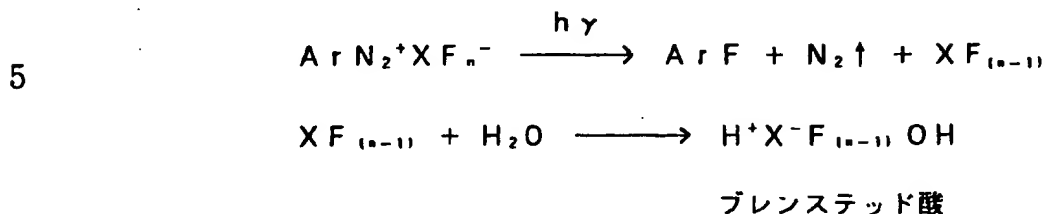
このようなエポキシ樹脂を含むカチオン重合性有機物質は各種の手段によって重合化されて硬化し、接着剤、シール剤、塗料等としての目的を達成する。これら各種の重合手段の1つとして光重合があり、光カチ  
15 オン重合反応を開始させる開始剤としては多数知られている。

代表的な例を述べれば、環状エーテル化合物及びエチレン系不飽和化合物等を重合させるための光カチオン重合開始剤としては、孤立電子対を持つ元素を含み、これらの孤立電子対にプロトン又は他の陽イオン化合物が配位結合しているオニウム塩類があり、これらのオニウム塩類の  
20 具体例として芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などがある。オニウム塩類の多くは、ハロゲン金属錯体アニオン( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  など)を対イオンとして有している。

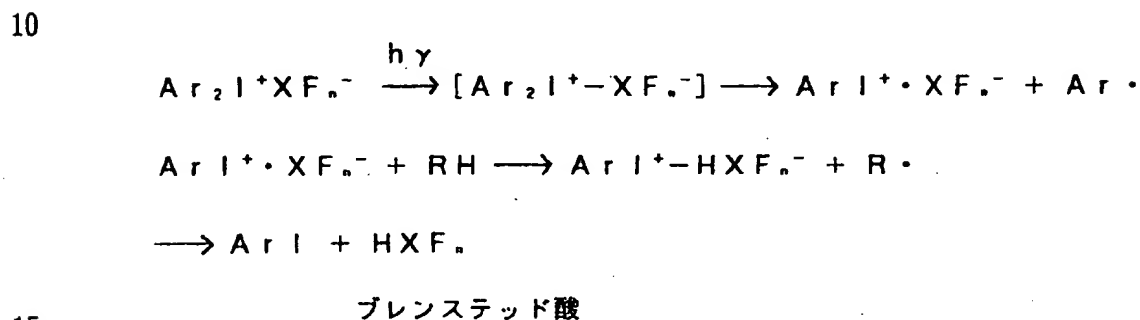
これら公知の光重合反応開始剤の作用機序は、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩及びスルホニウム塩について、それぞれ下記スキームⅠ、Ⅱ

及びⅢで示される。すなわち、初めに光照射によって活性種としてプレンステッド酸が生成される。

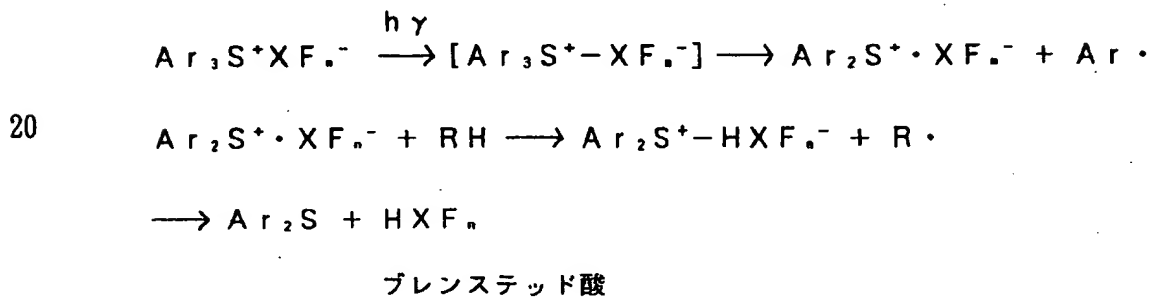
スキームⅠ(ジアゾニウム塩)



スキームⅡ(ヨードニウム塩)



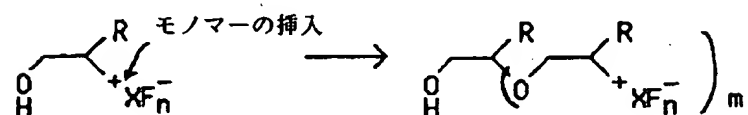
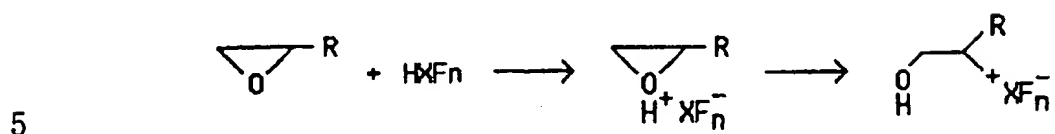
スキームⅢ(スルホニウム塩)



25 以上の如く生成したプレンステッド酸がカチオン重合性有機物質と反応して、下記スキームⅣに示すように重合反応が生じ、重合鎖が生長す

る。

スキームIV(プレンステッド酸の重合開始及び生長反応)



X: B、P、Sb、As等

n: Xの価数+1

m: 繰り返し単位の数

10

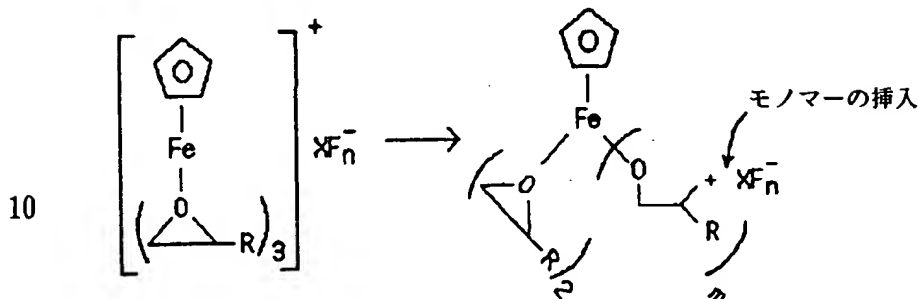
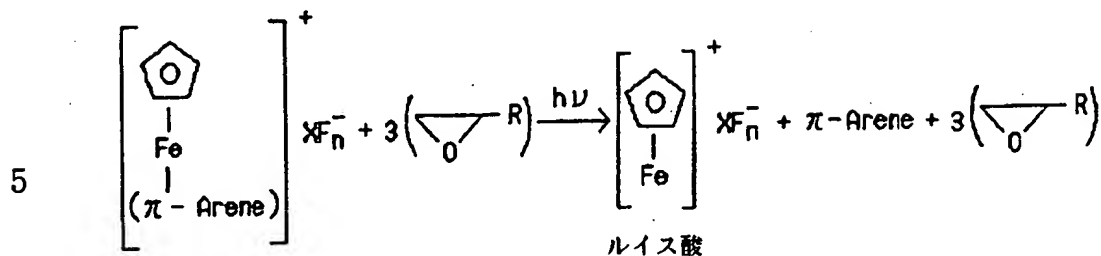
他の例としてメタロセン錯体の塩があり、この塩については、光照射  
によって活性種としてルイス酸が生成し、これに対して単量体の挿入が  
行われ、スキームVの如く重合鎖が生長する。

15

20

25

## スキームV(メタロセン錯体の塩)

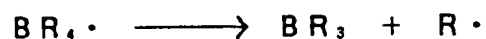
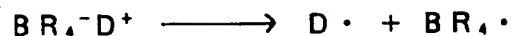


X: B、P、Sb、As等

n: Xの価数+1

m: 繰り返し単位の数

- 15 さらに、ボラート系対アニオンを含む光重合開始剤が特開昭62-143044号及び特開平2-182701号に開示されており、光照射による露光で、錯体中のカチオン成分である染料が一重項状態に励起され、アニオン成分であるボラート塩から電子を受け取り、次いで発生するボラートラジカルが配位子の一つを解離してラジカルを生成し、ラジカル重合反応を
- 20 進行させる下記スキームVIの如き作用機構が開示されている。

スキームVI

D : カチオン染料又は

遷移金属錯体カチオン

B : ホウ素原子

R : 配位子

5

10

又、研究が始まったばかりであるが、角岡正弘、高分子、45巻、1  
1月号、786~789 (1996)には、光照射による塩基発生型(光開始アニオン  
重合)のものが開示されている。

15

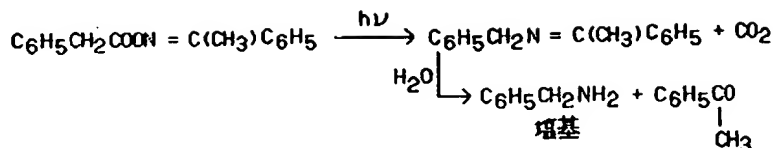
この反応系では、光酸発生型の様な酸による金属腐食の問題を生じな  
いが、重合反応が光照射で生成する塩基の逐次反応であるため、酸によ  
るカチオン重合のような連鎖反応は困難である。しかも、光照射による  
塩基発生と同時に、炭酸ガス等のアウトガスの発生があり、今後に課題  
を残している。

20

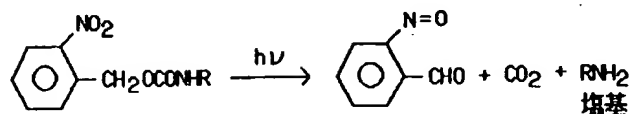
下記スキームVIIに代表的な光塩基発生例を示す。

25

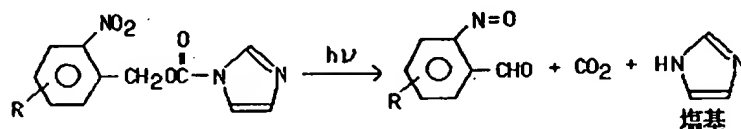
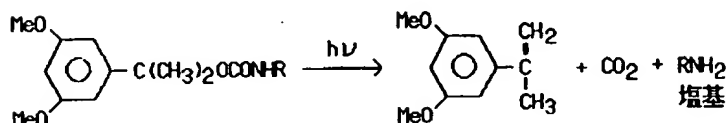
## スキーム VII



5



10



15

従来の光重合開始剤は、カチオン重合性物質中に均一に分散、混合された状態で用いられる場合、光照射のみによって完全硬化に至らせることが不可能であった。

すなわち、従来公知の光重合開始剤は、光照射によって活性種としてブレンステッド酸又はルイス酸を拡散させるもの、又は塩基を発生させるものであるため下記の如き課題があった。

20

- 1) 開始剤の多量添加又は熱併用でなければ、厚膜硬化ができない。
- 2) 配合物の貯蔵安定性が悪い。
- 3) 金属に対する電食性が強い。
- 4) 重合反応時の熱依存性が高いため、回路基板の製造、実装において細線化や高密度化ができない。
- 5) 重合(硬化)物の耐湿(水分)物性が劣る。
- 6) 重合(硬化)物の被着体への接着性が劣る。

25



7) 熱的に変化(変形、変質)しやすい被着体などへの適用が制限される。

8) これら開始剤の多くは無機ハロゲン化合物アニオンを含有しており、重合性物質との混合時において、開始剤と各種成分との親和性及び相溶性などの拡散性を低下させる原因となっている。

5 9) 塩基発生型(アニオン重合型)のものは逐次反応であり、酸発生型の酸によるカチオン重合のような連鎖反応は困難である。

10) 塩基によるエポキシ樹脂の重合(硬化)反応は当量反応であるため、塩基発生型開始剤の添加量が多くなる。

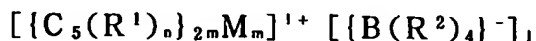
11) 塩基によるエポキシ樹脂の重合(硬化)反応は反応速度の温度依存性が高い。即ち、加熱硬化の必要性がある。

10 12) 塩基発生型の開始剤は、光照射により塩基の生成と同時に炭酸ガスの発生があり、このアウトガスの処理が、今後解決されるべき問題と考えられる。

## 15 発明の開示

発明者らは上述の従来の光重合開始剤の欠点を解決するため鋭意研究を行い、カチオン重合性有機物質を光のみで重合させることができると共に、単独で存在する場合及びカチオン重合性有機物質及び各種の添加剤成分と共に存在する場合のいずれにおいても安定性を発揮し、長期間の保存の後にも、その重合開始剤としての能力を全く損なうことのない新規な光潜在性重合開始剤を見出し、本発明に至った。

これによれば、本発明の光潜在性重合開始剤は、一般式(I)



(式中、Mは中心核遷移金属であり；C<sub>5</sub>はシクロペンタジエニルを表し；R<sup>1</sup>はシクロペンタジエニルの炭素に結合する電子供与性置換基であり；nは4又は5であり；mは1又は2であり；lは1又は2であり

;  $R^2$  はホウ素原子(B)に配位する配位子であり、4つの $R^2$ は同一である)で表されるイオン会合体結晶性物質でなる。

本発明の光潜在性重合開始剤を構成するイオン会合体結晶性物質自体も新規な物質であり、本発明の他の目的を構成する。

5 従って、本発明の第1の目的は、一般式(I)



(式中、Mは中心核遷移金属であり； $C_5$ はシクロペンタジエニルを表し； $R^1$ はシクロペンタジエニルの炭素に結合する電子供与性置換基であり； $n$ は4又は5であり； $m$ は1又は2であり； $l$ は1又は2であり

10 ;  $R^2$ はホウ素原子に配位する配位子であり、4つの $R^2$ は同一である)で表される新規なイオン会合体結晶性物質を提供することにある。

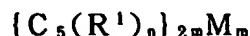
本発明の第2の目的は、カチオン重合性有機物質用の光潜在性重合開始剤において、一般式(I)



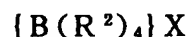
15 (式中、Mは中心核遷移金属であり； $C_5$ はシクロペンタジエニルを表し； $R^1$ はシクロペンタジエニルの炭素に結合する電子供与性置換基であり； $n$ は4又は5であり； $m$ は1又は2であり； $l$ は1又は2であり

20 ;  $R^2$ はホウ素原子(B)に配位する配位子であり、4つの $R^2$ は同一である)で表されるイオン会合体結晶性物質であることを特徴とする光潜在性重合開始剤を提供することにある。

さらに、本発明の第3の目的は、前記一般式(I)で表される新規なイオン会合体結晶性物質を製造する方法において、一般式(II)



(式中、M、 $C_5$ 、 $R^1$ 、 $m$ 及び $n$ は前記と同意義である)で表される単核又は二核構造のメタロセン誘導体と、一般式(III)



(式中、 $R^2$  は前記と同意義であり、 $X$  はアルカリ金属原子である)で表される四座ボラート錯体化合物とを反応させることを特徴とする、イオン会合体結晶性物質の製法を提供することにある。

## 5 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るイオン会合体結晶性物質の1つの結晶構造を示す図であり、図2は、本発明による光重合開始剤の光照射のみでカチオン重合性有機物質を重合させる特性に係る試験結果を示すグラフである。

## 10 発明を実施するための最良の形態

本発明による光潜在性重合開始剤は上記一般式(I)で表されるメタロセン誘導体カチオン及び同一配位子の四座ボラート錯体アニオンのイオン会合体結晶性物質でなる。

ここで、「光潜在性」とは、常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として光が加えられる際に活性を発揮する特性という。

一般式(I)において、電子供与性置換基( $R^1$ )は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シリル基、ジアルキル基などである。具体的にアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基の如き低級アルキル基、又はペンチル基、アミル基であり、シクロアルキル基はシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基である。アリール基はフェニル基、ナフチル基等である。シクロペンタジエニルの炭素に結合する置換基( $R^1$ )は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

また、一般式(I)で表されるイオン会合体結晶性物質を構成するメタロセン誘導体カチオンとしては、1分子中の1つのシクロペンタジエニル上の置換基が、他のシクロペンタジエニル上の置換基との間で結合し

ている単核構造のメタロセノファンカチオン、1分子中の1つのシクロペンタジエニル上の置換基が他の分子中のシクロペンタジエニル上の置換基と相互に結合している二核構造のジメタロセンカチオンであってもよい。一般式(I)における中心核遷移金属(M)は、Ti(IV)、Zr(IV)、Fe(III)、Ru(III)、Os(III)でなる群から選ばれるものであり、好ましくはFe(III)、Ru(III)、Os(III)であり、特に好ましくはFe(III)である。

上記メタロセン誘導体カチオンの具体的な例としては、ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-n-プロピル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-n-プロピル-2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-フェニル-2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン及びオクタメチルフェロセノファン、オクタエチルフェロセノファン、1,2-ジパーメチルフェロセニルエタン、1,2-ジパーエチルフェロセニルエタン等がある。

一方、本発明による光潜在性重合開始剤を構成するイオン会合体結晶性物質の対アニオンは四座ボラート錯体アニオン  $[B(R^2)_4]^-$  である。式中、 $R^2$  は中心核ホウ素原子(B)に配位する配位子であり、アリール基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンハロホルムアリール基、シクロアルキニル基、ハロゲン化シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキニル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アルカジエニル基、アルカトエニル基、アルキニル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルカジエニル基、ハロゲン化アルカトエニル基、ハロゲン化アルキニル基、複素環基等の中から選ばれるが、四つの配位子( $R^2$ )

は相互に同一である。また、隣り合う二つの配位子同士が化学的に結合され、1つのボラート錯体アニオン中に配位子同士をつなぐ2つの環を形成していてもよい。

上記四座配位ボラート錯体アニオンの具体的な例としては、テトラキ  
5 ス(4-フルオロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-フルオロ  
ビフェニル)ボラートアニオン、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメ  
チル)フェニル]ボラートアニオン、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニ  
ル)ボラートアニオン、テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]  
ボラートアニオン、テトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボ  
10 ラートアニオン、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラート  
アニオン、テトラキス(3-フルオロプロパン)ボラートアニオン、テト  
ラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プ  
ロピル)フェニル]ボラートアニオン、テトラキス(2,4,6-トリフルオロ  
フェニル)ボラートアニオン、テトラキス(ノナフルオロブチル)ボラ  
15 トアニオン、テトラキス(パーフルオロヘキシル)ボラートアニオン、テ  
トラキス(パーフルオロペンチル)ボラートアニオン、テトラキス(パー  
フルオロオクチル)ボラートアニオン、テトラキス(パーフルオロ-3-  
メチルブチル)ボラートアニオン、テトラキス(パーフルオロ-5-メチ  
ルブチル)ボラートアニオン、テトラキス(ヘプタフルオロプロピル)ボ  
20 ラートアニオン、テトラキス(3,5-ジクロロフェニル)ボラートアニオ  
ン、テトラキス(4-クロロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(ベ  
ンジルクロライド)ボラートアニオン、テトラキス(クロロベンジル)ボ  
ラートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロブチル)エチル]ボラ  
ートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロヘキシル)エチル]ボラ  
25 トアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロオクチル)エチル]ボラート  
アニオン、テトラキス[2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチル]ボ

- ラートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)  
エチル]ボラートアニオン、テトラキス(2,2,3,3-テトラフルオロプロ  
ピル)ボラートアニオン、テトラキス(1H,1H,5H-オクタフルオロペンチ  
ル)ボラートアニオン、テトラキス(1H-パーフルオロヘキシル)ボラ  
5 トアニオン、テトラキス(1,1-ジフルオロエチル)ボラートアニオン、  
テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]ボラートアニ  
オン、テトラキス[4-(トリフルオロメチル)ベンジル]ボラートアニオン、  
テトラキス(3,5-ジフルオロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(4  
-フルオロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(4-エトキシフェ  
10 ニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-メトキシフェニル)ボラートア  
ニオン、テトラキス(4,5-ジメトキシフェニル)ボラートアニオン、テ  
トラキス(4-ブチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(第3級  
-ブチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(ビフェニル)ボラ  
ートアニオン、テトラキス(テルフェニル)ボラートアニオン、テトラキ  
15 (メシチル)ボラートアニオン、テトラキス(ペンタメチルフェニル)ボ  
ラートアニオン、テトラキス[3,5-(ジメチル)フェニル]ボラートアニ  
オン、テトラキス(シクロプロピル)ボラートアニオン、テトラキス(シク  
ロブチル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロヘキシル)ボラートア  
ニオン、テトラキス(シクロペンチル)ボラートアニオン、テトラキス(シ  
20 クロオクチル)ボラートアニオン、テトラキス(フェノキシブチル)ボ  
ラートアニオン等がある。

- 好ましくは、テトラキス(4-フルオロフェニル)ボラートアニオン、  
テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニ  
オン、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートアニオン、テトラ  
25 キス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニオン、テトラキ  
ス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピ

ル)フェニル]ボラートアニオン、テトラキス(4-クロロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(3,5-ジクロロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロブチル)エチル]ボラートアニオン、テトラキス(4-フルオロビフェニル)ボラートアニオンである。

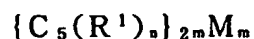
- 5      本発明による光潜在性重合開始剤を構成するイオン会合体結晶性物質は、メタロセン誘導体カチオンのシクロペンタジエニルの炭素原子上に置換基が導入されているため立体的に嵩高い配位子をもつことになり、中心核遷移金属に対する活性なイオン性化合物及び原子等の攻撃が妨げられ、又、電子供与性の置換基が多数存在するため、高酸化状態の中心核遷移金属は熱的に安定な状態を保ち、さらに会合するアニオン錯体との結晶性が相乗的に高くなる。
- 10

- さらに、ボラート錯体アニオンは、中心核ホウ素原子に対して同一の4つの配位子が四面体構造を形成するものであり、しかも配位子の母体基に対して側鎖基が配置されているため、アニオン錯体の分解を招く活性な化合物及び原子などの外的要因をメタロセン誘導体カチオンと同様に立体的に阻害し、又、配位子上の側鎖基にハロゲン原子等の電子求引性の置換基を導入することにより、ホウ素原子に最も接近している炭素原子の電子密度を減少させることができ、これにより中心核ホウ素原子を保護する効果が高い。
- 15

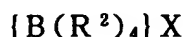
- 20      この結果、本発明の光潜在性重合開始剤は、単独状態及びカチオン重合性有機物質及び可及的に各種の添加剤の混合物中に配合された状態においても極めて良好な安定性を発揮できる。

次に、本発明の光潜在性重合開始剤を構成する一般式(I)で表されるイオン会合体結晶性物質の調製法について述べる。

- 25      当該イオン会合体結晶性物質は、一般式(II)



(式中、 $C_5$ 、 $R^1$ 、 $m$ 及び $n$ は前記と同意義である)で表されるメタロセン誘導体を、一般式(Ⅲ)



(式中、 $B$ 及び $R^2$ は前記と同意義であり、 $X$ はアルカリ金属原子である)で表されるボラート錯体化合物と反応させることによって調製される。

このメタロセン誘導体とボラート錯体化合物との間の反応は、酸性溶媒中、メタロセン誘導体／ボラート錯体化合物のモル比が、モノメタロセンでは1：1、ジメタロセンでは1：2であり、温度が常温～100℃、好ましくは常温～60℃である条件下で行われる。

使用できる酸性溶媒は3～50%の硫酸水溶液であり、好ましくは5～20%の硫酸水溶液を使用する。

他の調製法としては、極性溶媒中における電極酸化法及び各種酸化剤(脱電子剤)による酸化方法が可能である。

上記反応によって得られるイオン会合体結晶性物質の具体例としては、ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン／テトラキス(4-フルオロフェニル)ボラートアニオン、ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートアニオン、ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン／テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニオン、ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン／テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニオン、ビス(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートアニオン、ビス(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン／テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボ



ラートアニオン、ビス(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン/テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニオン、オクタメチルフェロセノファンカチオン/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートアニオン、オクタメチルフェロセノファンカチオン/テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニオンがあり、特に好ましくはビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートアニオン、ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン/テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニオンである。

これらイオン会合体結晶性物質の好ましい1つの構造は、たとえば、立体的に嵩高い構造を有する2つのパーアルキルシクロペンタジエンが中心核遷移金属に対して二面構造で配置しているメタロセン誘導体カチオンに対して、ボラート錯体アニオンの同一の4つの配位子の内の1つが、カチオンの中心核遷移金属に接近して、2つのパーアルキルシクロペンタジエン配位子間に挟まれた構造を持つものである(図1参照)。

アニオン錯体の配位子が置換フェニル基である場合、フェニル基のパラ位にのみ置換基を持つ配位子よりも、3位及び5位に2つの置換基を有する配位子の方が、カチオンの2つのパーアルキルシクロペンタジエン配位子の間に深く入り込み、カチオンの中心核遷移金属をアニオン配位子の2つの置換基が挟む形となり、より結晶性の高いイオン会合体となる。

本発明による光潜在性重合用開始剤を使用するカチオン重合性有機物質の光重合反応では、カチオン重合性有機物質100重量部に対して本発明による重合開始剤0.1~10重量部、好ましくは0.5~4重量部の量で配合し、波長200~700nm、基本的には200~400nmの紫外線により、通常

2000~9000mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーを吸収する事で高分子重合体が形成される。この際、光照射における環境雰囲気は、常温のみならず、冷却されていても、加温されていても、さらに大気圧下及び真空下、不活性ガス中においても光重合反応が進行する。

- 5 光重合反応に当たり増感性物質を反応系に添加することもできる。かかる増感性物質としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、チオキサノン、2-メチルチオキサノン、2,4-ジメチルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン、2,4-ジエチルチオキサノン、2,4-イソプロピルチオキサノン、9,10-フェナンスレキノン、ジベンゾスベロン、2-メトキシナフタレン、4,4-ジエチルイソフタロフェノン、アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、ヒドロキシアントラキノン、アミノアントラキノン、アントラキノンスルホン酸、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-エトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、4,4-ジメトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、アントラセン、1,2-ベンゾアントラセン、9-シアノアントラセン、9,10-ジシアノアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチル)アントラセンである。

- 20 その他、可視光線を利用する場合には、色素系増感性物質であるクマリン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、キサンテン系の公知の増感剤の使用も考えられる。

増感性物質は、カチオン重合性物質100重量部当たり0.1~10重量部の量、好ましくは0.5~3重量部の量で使用される。

- 25 本発明の光重合開始剤によって重合されるカチオン重合性有機物質としては、メチロール性化合物、エチレン性不飽和化合物、又は複素環式

化合物である。中でも2つ以上の炭素原子と1つの酸素原子を保有する環状エーテル化合物を官能基として持つ化合物が有効であり、特に三員環環状エーテルを含有するエポキシ化合物が有効である。

- 5 エポキシ化合物の代表的な例としては、例えばオレフィノキサイド、ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、p-アルキルフェノールグリシジルエーテル等の如き配合時に反応性希釈剤としても使用されるモノエポキシ化合物、1分子中の側鎖及び分子鎖末端等に2つ以上の三員環環状エーテル官能基を含有するポリエポキシド化合物、例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、  
10 フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ化合物等がある。又、これらの水添及びフッ素又臭素などのハロゲン型も使用できる。

- 15 四員環環状エーテルを含有するモノオキセタン化合物及び1分子中に2つ以上の四員環環状エーテル官能基を含有するオキセタン化合物も有効である。

次に、本発明の光重合開始剤が光照射のみでカチオン重合性有機物質を重合させることを証明するため下記の実験を行った。

#### 実験方法

- 20 カチオン重合性有機物質としてエポキシ当量195～205の半固形オルソクレゾールノボラックタイプエポキシ樹脂(日本化薬製 EOCN-100)を固形分50%となるようにメチルエチルケトンに溶解した溶液に増感剤 Dibenzosuberone [CAS No. 1210-35-1] をエポキシ樹脂100重量部に  
25 当たり1重量部の量で添加し、得られた混合液に本発明の開始剤の1つであるデカメチルフェロセン/テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート錯体をエポキシ樹脂100重量部当たり0.7重量部の量で添加し、攪拌、混合し、均一に分散させた。

この溶液を乾燥膜厚が均一に50ミクロンになるようにガラス板上に塗布し、溶剤を留去するため60℃の熱風循環炉に20分間放置し、ついで80℃の熱風循環炉に10分間放置して乾燥させた。

5 光照射はコールドミラーを付けたメタルハライドランプからの紫外線とした。露光量は365nm光量を積算光量として求めた。また、塗膜硬度は JIS K-5400に準拠し、鉛筆の芯の硬度と比較して測定した。

上述にて作成した試験片に、一次光照射として1000mJから500mJ刻みで4000mJまで個別に照射し、硬度測定を行った。次いで、その試験片を140℃の恒温槽に1時間放置した後、試験片を室温に戻してから硬度測定を行った。次に、再度二次光照射として全試験片に3000mJずつ照射し、  
10 硬度測定を行った。

この試験結果を図2に示す。なお、グラフはエネルギー量を横軸に、塗膜の硬度を鉛筆の芯の硬度として縦軸にしてプロットしたものである。

#### 結果の考察

15 試験結果より、一次光照射及び二次光照射においてエポキシ樹脂の重合反応が確認されたが、付加的に行った加熱においては重合反応の進行が認められなかった。これにより、光に対してのみ開始剤が活性を示すことが確認された。

本発明の光重合開始剤を使用するカチオン重合性有機物質の光重合反応の反応機構は完全には解明されてはいないが、次のように考えられる。  
20

すなわち、フェロセニウムカチオンは、図1に示すX線構造解析でも明らかなように、2つのパーメチルシクロペンタジエニル配位子がいずれも5個の炭素原子で配位している。光照射されると、その一部が下記スキームⅦに示す如く、別の構造を有する活性種(X)に変化することが可能である。この活性種(X)は1つのパーメチルシクロペンタジエニル  
25 配位子が3個の炭素原子のみで鉄に結合しているものであり、このため

に鉄の周辺の立体的な障害が緩和される。

このようなシクロペンタジエニル配位子の配位形式が条件によって変化することは多くの有機金属錯体で確認されている(例えば、J. M. O'CONNOR, C. P. CASEY : Chem. Rev. 87, p. 307~318 (1987) )。

- 5      モノマーが存在しない場合には、この活性種(X)は元の基底状態へ戻る  
ので、結果として光照射下では元の状態と活性種(X)との平衡混合物  
を形成していることになる。しかし、モノマーが添加された場合には、  
系中の活性種(X)のフェロセニウムカチオン部分の立体障害が小さいた  
め、そのカチオン性鉄中心によって重合が開始され、モノマーの挿入に  
10      よって重合の生長反応が起こる。

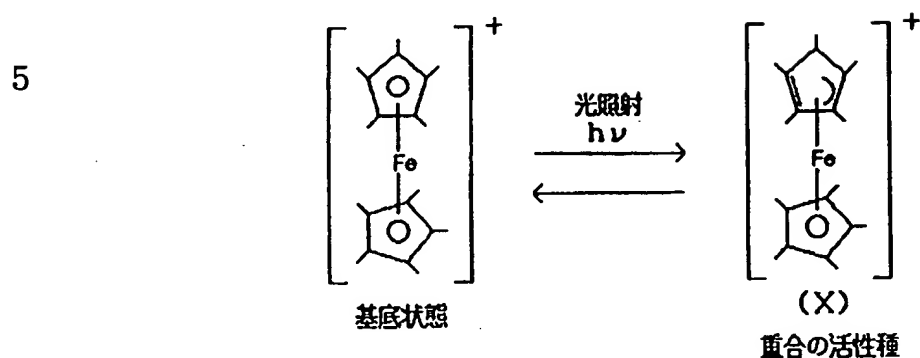
15

20

25

## スキームⅣ

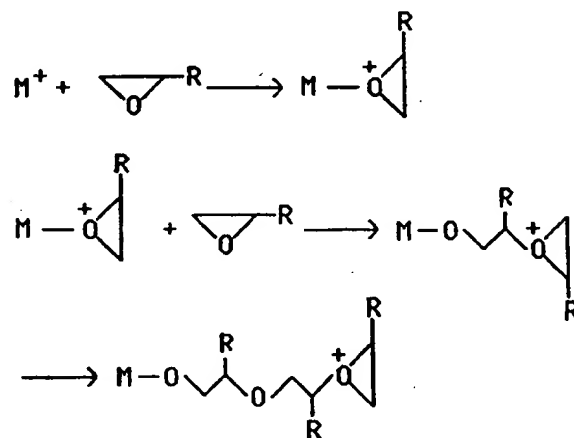
## 推定される反応機構



10

## 重合反応 (Mは活性種の中心金属である)

15



20

一方、重合は連鎖移動等で停止するが、光照射下では光励起による活性種(X)が継続して生成するので、これが新たに重合を開始する。このように、光照射下では、モノマーのポリマーへの転化は継続的に起こるが、光を遮断すると、新しい重合活性種が発生せず、重合を行っている活性種が重合を停止して反応が終わる。本発明による重合開始剤は熱反

25

応によっては活性種(X)を与えないため、加熱による重合は起こらない。  
この点で、上記実験の結果(付加的加熱によっても硬度の上昇なし)と一致する。

5 本発明による光重合開始剤は、以下の点で通常の有機カチオン重合開始剤とは異なっている。

通常のカチオン重合開始剤はカチオンと対アニオンとが解離することによって重合が開始し、この解離が熱的に起こるために、熱重合が起こる(又は光重合が起こる場合に併発する)ことは避けられない。

10 さらに、上述の如く本発明の光重合開始剤はそれ自体で、又はカチオン重合性有機物質及び他の一般的な添加剤と混合された状態のいずれにおいても極めて安定であり、長期間の保存後も、その光重合活性は損なわれない。

かかる安定性を証明するため、次の実験を行った。

#### 実験方法と結果

15 本発明による光重合開始剤の単独状態における熱安定性を示す1つの指標として熱分解温度の比較試験を行った。

当該試験には、下記A及びBの本発明による光重合開始剤及び比較のための下記C及びDの公知の光重合開始剤を供した。

20 A : ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート

B : ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄/テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート

C : ジアリルヨードニウム/PF<sub>6</sub>塩(融点171~174℃)

D : ジアリルヨードニウム/SbF<sub>6</sub>塩(融点183~185℃)

25 熱重量分析装置(島津製作所製、TGA-50熱重量分析装置)を使用して、各光重合開始剤の熱重量変化の開始点の温度を測定した。

温度プログラムの設定は、昇温速度 10.0℃/分、ホールド温度 700.0℃、ホールド時間 1.0分で行った。

表 1

5	<u>開始剤</u>	<u>開始温度</u>
	A	287
	B	317
	C	176
	D	145

10

表 1 に示す測定結果から、本発明による光重合開始剤は、従来の有機金属錯体と比べて熱安定性が非常に高いことが明らかである。

次に、混合状態における安定性に関して、次の試験を行った。

すなわち、脂環式エポキシ樹脂としてチバガイギー社製アラルダイト  
15 (登録商標)CY-179を予め固形分 90%になるようメチルエチルケトン  
に溶解した。この溶液にエポキシ樹脂 1 g 当たり 0.0000361 モルになる  
ように本発明による光重合開始剤を加え、攪拌、混合し、均一に分散さ  
せた。得られた溶液を所定の容器に密封し、70℃恒温槽中に静置し、  
開始剤の分解に伴うエポキシ樹脂の重合反応による粘度上昇の経時変化  
20 を測定した。粘度測定は JIS K-6833 に準拠して行った。比較のため、  
公知の光重合開始剤を使用して同様に操作した。

得られた結果を表 2 に示す。なお、表中、開始剤 A～D は上述の単独  
での安定性試験で使用したのと同じものである。



表 2

	開始剤	経過時間 (時間)										
		ブランク	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
5	A	80	90	95	100	100	100	100	100	100	100	100
	B	75	85	90	95	100	100	100	100	100	100	100
	C	80	100	150	220	260	1050	11200	*	-	-	-
	D	80	210	*	-	-	-	-	-	-	-	-

単位 : cps

\* : ゲル化測定不能

10

この結果、本発明の光重合開始剤はカチオン重合性有機物質と混合された状態での保存中も安定であることが認められる。

本発明の光重合開始剤は、上述の光潜在性及び安定性に加えて、I) 開始剤単独の状態では、(a)熱、湿気(水分)及び酸・アルカリに対する安定性を有し、(b)カチオン重合性有機物質、例えばエポキシ樹脂に対する良好な溶解性を有し；(c)カチオン重合性有機物、例えばエポキシ樹脂へ加熱溶融混合ができるため無溶剤配合が可能であり、II) カチオン重合性有機物質との混合物とした状態では、(a)開始剤の少量添加(0.5～1%)で厚膜硬化性に優れており；(b)混合物中の湿気(水分)による分解を生ぜず；(c)混合物の粘度安定性(長期保存性)に優れており、さらにIII) 光によって重合(硬化)させて得られた硬化物の物性では、(a)無電食性、例えば銅基板に対して極めて良好な耐電食性を示し；(b)カチオン重合性物質、例えばエポキシ樹脂との配合物の場合、エポキシ樹脂本来の特性を損なわない重合物(硬化物)が得られる等の特性を有する。

25

更に光の二次又は三次照射による重合(硬化)反応の進行が可能である。

次に幾つかの実施例により本発明をさらに詳述するが、これら実施例は本発明の好適な具体例を示すものであり、本発明を限定するものではない。

5      なお、本発明の光重合開始剤を構成するイオン会合体結晶性物質の調製に当たり、デカメチルフェロセンについては市販品(アルドリッチ社製)を使用した。他のメタロセン誘導体の合成法については下記の文献を参照する。

a) 前駆物質について；

- L. DeVRIES, J. Org. Chem., 25 1838 (1960)
- 10    • R. S. THRELKEL, J. E. BERCAW., J. Organometallic Chemistry, 136 1~5 (1977)
- D. FEITLER, G. M. WHITESIDES., Inorg. Chem. Vol. 15, No. 2, 466 (1976)

b) メタロセン誘導体について；

- 15    • D. M. DUGGAN, D. N. HENDRICKSON., Inorg. Chem. Vol. 14, No. 5, 955 (1975)
- KAI-MING, J. C. CALABRESE, W. M. BEIFF, J. S. MILLER., Organometallics, 10 688~693 (1991)

さらに、使用する四座ボラート錯体化合物の内、テトラキス[3,5-ピ  
20    ス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートナトリウム塩は、市販されている製品(同仁化学研究所(株)製)を使用できるが、例えばテトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート錯体化合物については下記参考例の如く合成して使用した。

#### 参考例

- 25    テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートナトリウム塩の合成法

- 乾燥した容量500mlのパイレックス製フラスコに還流冷却器を接続し、フラスコ内の空気を不活性ガスにて置換した後、金属マグネシウム4.65 gを入れ、次に無水ジエチルエーテル100mlを加え、攪拌しながら氷浴にて冷却した。さらに、予め1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン
- 5 43.52 gに無水ジエチルエーテル50 mlを加えた溶液を1時間かけて滴下し、その後3時間放置した。反応終了後、無水ジエチルエーテルに混合した3-フッ化ホウ素エーテル錯体4.542 gを40分かけて滴下した後、攪拌しながら常温にて16時間放置した。次いで、炭酸ナトリウム30 gを純水100mlに溶解させた溶液を30分かけて滴下させた。その後、
- 10 攪拌しながら常温にて24時間放置し、水相と有機相を相間分離し、有機相を取り出し、硫酸ナトリウムにて乾燥させた後、濾別し、濾液をエバポレーター(油浴温度70℃)に入れ、ジエチルエーテルを留去して茶褐色の固体を得た。茶褐色固体をシリカゲルにてさらに精製し、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートナトリウム塩10.3 gを白色
- 15 固体として得た。

なお、参考とした文献は下記のとおりである。

- ・小林宏，園田高明，犬養吉成，詫摩啓輔，旭化成工業技術奨励会研究報告，42（1983）
- ・市川淳士，小林宏，園田高明，有機合成化学，46，943～953（1988）
- 20 ・K. FUKUI, M. KASHIWAGI, H. MIYAMOTO, A. SONODA, J. ICHIKAWA, II. KOBAYASHI, T. SONODA., J. Fluorine Chem. 57, 307～321（1992）

#### 実施例 1

#### デカメチルフェロセン／テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートの合成

- 25 乾燥した容量300mlのパイレックス製ナス形フラスコに磁性攪拌子を入れ、市販のデカメチルフェロセン(アルドリッチ社製)1 gを濃硫酸

- 10 gに加え、室温にて16時間攪拌した後、純水100mlを少しずつ加え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過した。濾液を攪拌しながら、水浴にて60℃まで加熱し、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートナトリウム塩1.49gのエタノール溶液5mlを加えたところ、青緑色の結晶が析出した。

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄、再度エバポレーターにて乾燥した。

デカメチルフェロセン/テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラート1.40g(収率58%)を得た。

- 10 得られた生成物の同定を日本電子製<sup>1</sup>H-NMR(EX-400核磁気共鳴吸収装置)にて行い、下記データを得た。

<sup>1</sup>HNMR [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト(ppm)] :

CH<sub>3</sub> 23.21, オルト 6.81, メタ -, パラ 6.72

IR : CH伸縮振動 2916cm<sup>-1</sup>

- 15 実施例2

デカメチルフェロセン/テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートの合成

- 実施例1と同様の装置を用いて、デカメチルフェロセン1gを濃硫酸15gに加え、室温にて16時間攪拌した後、純水100mlを加え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら水浴にて70℃まで加熱し、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートナトリウム塩(同仁化学研究所(株)製)2.83gのエタノール溶液7mlを加えたところ、青緑色結晶が析出した。析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

デカメチルフェロセン/テトラキス[(3,5-ビス(フルオロメチル)フェ

ニル]ボラート1.86 g (収率51%)を得た。

同定を実施例1と同様に  $^1\text{H-NMR}$ にて行って下記データを得た。

$^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)] :

$\text{CH}_3$  23.22, オルト 7.78, メタ -, パラ 7.68

5 IR : CH伸縮振動  $2920\text{cm}^{-1}$

### 実施例3

#### デカメチルフェロセン/テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートの合成

実施例1と同様の装置及び操作法により、デカメチルフェロセン1 g、  
10 濃硫酸15 g、テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートナトリウム塩1.88 g、エタノール5 mlからデカメチルフェロセン/テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラート1.08 g (収率38%)を得た。同定を実施例1と同様に  $^1\text{H-NMR}$ にて行って下記データを得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)] :

$\text{CH}_3$  23.25, オルト 7.48, メタ 7.53, パラ -

IR : CH伸縮振動  $2915\text{cm}^{-1}$

### 実施例4

デカメチルフェロセン/テトラキス(4-フルオロフェニル)ボラートの合成 実施例1と同様の装置を用い、デカメチルフェロセン1 gを濃  
20 硫酸5 gに加え、室温にて16時間攪拌した後、純水100 mlを加え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら室温にてテトラキス(4-フルオロフェニル)ボラートナトリウム塩(同仁化学研究所(株)製)1.38 gの水溶液20 mlを加えたところ、青緑色結晶が析出した。  
25 析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

デカメチルフェロセン/テトラキス(4-フルオロフェニル)ボラート  
0.87 g (収率40.48%)を得た。

同定を実施例1と同様に  $^1\text{H-NMR}$ にて行って下記データを得た。

$^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)] :

5  $\text{CH}_3$  23.19, オルト 7.45, メタ 7.00, パラ -

IR :  $\text{CH}$ 伸縮振動  $2916\text{cm}^{-1}$

#### 実施例5

デカメチルフェロセン/テトラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサ  
フルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボラートの合成

10 実施例1と同様の装置を用い、デカメチルフェロセン0.3gを濃硫酸  
15gに加え、室温にて16時間攪拌した後、純水100mlを少しずつ加  
え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら水浴  
にて80℃まで加熱し、テトラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフ  
ルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボラートナトリウム塩(同  
15 仁化学研究所(株)製)1.69gのアセトン溶液5mlを加えたところ、青緑  
色結晶が析出した。

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トル  
エンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

20 デカメチルフェロセン/テトラキス[(3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキ  
サフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボラート1.02g(収  
率52.53%)を得た。 同定を実施例1と同様に  $^1\text{H-NMR}$ にて行って下記  
1 データを得た。

$^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)] :

$\text{CH}_3$  23.26, オルト 7.57, メタ -, パラ 7.41,  $\text{OCH}_3$  3.29

25 実施例6

デカメチルフェロセン/テトラキス(4-クロロフェニル)ボラートの

## 合成

実施例 1 と同様の装置を用い、デカメチルフェロセン 1 g を濃硫酸 10 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を少しずつ加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら水浴にて 60℃ まで加熱し、テトラキス(4-クロロフェニル)ボラートカリウム塩(同仁化学研究所(株)製)1.52 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青緑色結晶が析出した。

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

10      デカメチルフェロセン/テトラキス(4-クロロフェニル)ボラート  
1.26 g (収率 52.62%) を得た。

同定を実施例 1 と同様に  $^1\text{H-NMR}$  にて行って下記データを得た。

$^1\text{H-NMR}$  [25℃、重水素化アセトン中、ピークの化学シフト (ppm)] :

$\text{CH}_3$  23.24, オルト 7.42, メタ 7.29, パラ

15      IR : CH 伸縮振動  $2910\text{cm}^{-1}$

## 実施例 7

### デカメチルフェロセン/テトラキス(ビフェニル)ボラートの合成

実施例 1 と同様の装置を用い、デカメチルフェロセン 1 g を濃硫酸 5 g に加え、室温にて 16 時間攪拌した後、純水 100 ml を少しずつ加え、容器を冷却し、PTFE 濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら室温にてテトラキス(ビフェニル)ボラートナトリウム塩 1.98 g のエタノール溶液 5 ml を加えたところ、青緑色結晶が析出した。

析出物を濾取し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて乾燥後、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにて乾燥した。

25      デカメチルフェロセン/テトラキス(ビフェニル)ボラート 1.54 g (収率 53%) を得た。

IR : CH伸縮振動  $2913\text{cm}^{-1}$

#### 実施例 8

デカメチルフェロセン／テトラキス[2-(パーフルオロブチル)エチル]

#### ボラートの合成

- 5 実施例 1 と同様の装置を用い、デカメチルフェロセン0.5 gを濃硫酸  
15 gに加え、室温にて16時間攪拌した後、純水100mlを少しずつ加  
え、容器を冷却し、PTFE濾紙にて濾過し、濾液を攪拌しながら水浴  
にて80℃まで加熱し、テトラキス[2-(パーフルオロブチル)エチル]  
ボラートナトリウム粗結晶物3.06 gのアセトン溶液15 mlを加えたところ、濃緑色液状物が沈降した。

合成液より沈降物を取り出し、純水にて洗浄し、エバポレーターにて水分を除去し、トルエンで洗浄し、再度エバポレーターにてトルエンを留去した。

- 15 デカメチルフェロセン／テトラキス[2-(パーフルオロブチル)エチル]ボラートを粗収量0.83 gで得た。

#### 実施例 9

デカメチルフェロセン／テトラキス[2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチル]ボラートの合成

- 20 実施例 8 と同様の装置及び操作法により、デカメチルフェロセン0.5 g、濃硫酸15 g、テトラキス[2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチル]ボラートナトリウム粗結晶物4.5 gのアセトン溶液15 mlから、デカメチルフェロセン／テトラキス[2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチル]ボラートを粗収量1.67 gで得た。

- 25 上記の実施例 1～9 で合成した各種メタロセン誘導体／四座ボラート錯体のイオン会合体結晶性物質を光重合開始剤として使用してエポキシ樹脂の光重合反応を行い、以下の結果を得た。



## 実施例 10～16

- フェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂[エポキシ当量170～190  
 ;大日本インキ化学社製, エピクロン(登録商標)N-730A]を予め固形分  
 50%になるようにメチルエチルケトンに溶解した溶液に、実施例 1～  
 5 7で合成した開始剤を樹脂100重量部当たりの所定量で添加し、攪拌、  
 混合し、均一に分散させた。これらの溶液を乾燥膜厚が均一に50 $\mu$ mに  
 なるようにガラス板上に塗付し、溶剤を留去するため60℃の熱風循環  
 炉に20分間放置し、ついで80℃の熱風循環炉に10分間放置して乾  
 燥し、試験片とした。
- 10 光照射はコールドミラーを付けたメタルハライドランプからの紫外線  
 とした。露光量は365nmの光量の積算光量として求めた。
- 塗付膜硬度を JIS k-5400に準拠して鉛筆の芯の硬度と比較して測定  
 した。
- 各試験片に光照射として8000mJ/cm<sup>2</sup>の光量を当てた。光重合開始剤  
 15 の添加量(樹脂100重量部当たりの開始剤の重量部数)及び塗付膜硬度を  
 表3に示す。

表 3

	実施例番号	開始剤	開始剤添加量	塗付膜硬度
20	10	実施例 1	1	2 H
	11	実施例 2	1	H
	12	実施例 3	1	H
	13	実施例 4	3	B
	14	実施例 5	1	3 H
25	15	実施例 6	1	H
	16	実施例 7	3	B

## 実施例 17～24

半固形オルソクレゾールノボラックタイプのエポキシ樹脂(日本化薬社製 EOCN-100)を予め固形分 50%となるようメチルエチルケトンに溶解した溶液に、増感剤 Dibenzosuberone [CAS No. 1210-35-1]を樹脂100重量部当たり 1 重量部の量で添加した。得られた混合液に、さらに、実施例 1～8 で合成した各光重合開始剤を所定量添加し、攪拌、混合し、均一に分散させた。これらの溶液を、乾燥膜厚が均一に 50  $\mu\text{m}$  となるようにガラス板上に塗付し、溶剤を留去するため 60  $^{\circ}\text{C}$  の熱風循環炉に 20 分間放置し、ついで 80  $^{\circ}\text{C}$  の熱風循環炉に 10 分間放置して乾燥させた。

光照射はコールドミラーを付けたメタルハライドランプからの紫外線とした。露光量は 365nm の光量の積算光量として求めた。

塗付膜硬度を JIS k-5400 に準拠して鉛筆の芯の硬度と比較して測定した。

各試験片に光照射として 6000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の光量を当てた。光重合開始剤の添加量(樹脂 100 重量部当たりの開始剤の重量部数)及び塗付膜硬度を表 4 に示す。

表 4

	実施例番号	開始剤	開始剤添加量	塗付膜硬度
	17	実施例 1	1	2 H
	18	実施例 2	1	3 H
5	19	実施例 3	1	2 H
	20	実施例 4	2	4 B
	21	実施例 5	1	H
	22	実施例 6	1	F
	23	実施例 7	2	2 B
10	24	実施例 8	1	H

## 実施例 25～31

脂環式エポキシ樹脂[チバガイギー社製、アラルダイト(登録商標)CY-179]に、実施例 1～6 及び 8 で合成した各光重合開始剤及び増感剤  
 15 Dibenzosuberone [CAS No. 1210-35-1]を、それぞれ樹脂100重量部当たり 1 重量部の量で、希釈剤を用いずに直接添加した。100℃にて加熱、  
 攪拌、混合し、均一に溶解された状態で得られた溶液をガラス板上に  
 50 μmの厚みで均一に塗付し、光照射(6000mJ/cm<sup>2</sup>)を行った。

光照射及び塗付膜硬度測定については、前記実施例 17～24 と同様に  
 20 操作して実施した。

これら混合溶液に対する開始剤の添加量(樹脂100重量部当たりの開始剤の重量部数)及び塗付膜硬度を表 5 に示す。

表 5

	実施例番号	開 始 剤	開始剤添加量	塗付膜硬度
5	2 5	実施例 1	1	4 H
	2 6	実施例 2	1	3 H
	2 7	実施例 3	1	2 H
	2 8	実施例 4	2	2 H
	2 9	実施例 5	1	4 H
	3 0	実施例 6	1	4 B
	3 1	実施例 8	1	2 H

## 10 実施例 3 2 ～ 4 0

実施例 1 7 ～ 2 4 と同様の操作及び試験を、フェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂[エポキシ当量170～190；大日本インキ化学社製、エピクロン(登録商標)N-730A]について行った。

光重合開始剤の添加量(樹脂100重量部当たりの開始剤の重量部数)及び塗付膜硬度を表 6 に示す。

表 6

	実施例番号	開 始 剤	開始剤添加量	塗付膜硬度
20	3 2	実施例 1	1	3 H
	3 3	実施例 2	1	4 H
	3 4	実施例 3	1	H
	3 5	実施例 4	2	B
	3 6	実施例 5	1	H B
	3 7	実施例 6	1	F
	3 8	実施例 7	2	2 B
25	3 9	実施例 8	1	H
	4 0	実施例 9	2	4 B

## 実施例 4 1 ～ 4 8

実施例 2 5 ～ 3 1 と同様の操作及び試験を、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート [CAS No. 2386-87-0]の2官能性エポキシ化合物について行った。

- 5 光重合開始剤の添加量(樹脂100重量部当たりの開始剤の重量部数)及び塗付膜硬度を表7に示す。

表 7

	実施例番号	開 始 剤	開始剤添加量	塗付膜硬度
10	4 1	実施例 1	1	4 H
	4 2	実施例 2	1	4 H
	4 3	実施例 3	1	2 H
	4 4	実施例 4	2	H
	4 5	実施例 5	1	3 H
15	4 6	実施例 6	1	2 B
	4 7	実施例 8	1	4 H
	4 8	実施例 9	2	5 H

## 実施例 4 9 ～ 5 4

- 20 オキセタン誘導体であるポリ[{3,3-(2-オキシトリメチレン)-1-オキシペンチル}-1,4-トルイレン]を予め固形分60%となるようメチルエチルケトンに溶解した溶液に、増感剤 Dibenzosuberone [CAS No. 1210-35-1]をオキセタン誘導体100重量部当たり1重量部の量で添加した。得られた混合液にさらに実施例1～6で合成した各開始剤を添加
- 25 し、攪拌、混合し、均一に分散させた。これらの溶液を乾燥膜厚が均一に50 $\mu$ mとなるようにガラス板上に塗付し、溶剤を留去するため60℃

の熱風循環炉に20分間放置し、ついで、80℃の熱風循環炉に10分間放置して乾燥させて試験片とした。

光照射及び塗付膜硬度測定については実施例17～24と同様に操作して行った。

- 5        これら混合溶液に関する開始剤の添加量(オキセタン誘導体100重量部当たりの開始剤の重量部数)及び塗付膜硬度を表8に示す。

表 8

	<u>実施例番号</u>	<u>開 始 剤</u>	<u>開始剤添加量</u>	<u>塗付膜硬度</u>
10	49	実施例1	1	3H
	50	実施例2	1	3H
	51	実施例3	1	3H
	52	実施例4	2	H
	53	実施例5	1	2H
15	54	実施例6	1	3H

#### 産業上の利用可能性

- 本発明の光潜在性重合開始剤をカチオン重合性有機物質、例えばエポキシ樹脂に配合した接着剤、シール剤、塗料等は、機能性高分子材料として、光が透過できる利用分野の全てに使用が可能である。
- 20

即ち、その対象となる産業分野は先ず第一にはエレクトロニクス産業分野であり、例えば液晶パネル製造における液晶セル封止剤の硬化収縮、熱変形問題、或いはパネルシール剤の安定性の問題、或いは液晶への相溶、硬化時のアウトガス問題等の解決のために極めて有効である。

- 25        又、永年の課題である電子部品の基板実装に於ける高密度化、プリント回路基板の細線化要求に対して、光熱併用型のこれまでのレジスト等

では解決できなかった部分の解決が容易にできるものである。更に、硬化方法の1つとして光源200～700nm波長域に属するレーザー光を単独及び幾つかの波長を複合して使用して重合体を形成することも可能である。このレーザー光を利用して細線化回路の作製にも利用できる。当然のこ

5      とながら半導体分野での利用も可能である。

その他の対象産業分野としては、航空機、自動車、車輛、家電、住宅、建材、建築、土木等広範囲な産業分野が考えられる。

一方、本発明の開始剤は、その熱安定性の優れた特性を利用して、エポキシ樹脂への熱溶融混練により無溶媒配合物の製造が可能のために、  
10      ユーザー側における生産工程の効率化及び環境への負担を低減した接着剤等としての利用も考えられる。

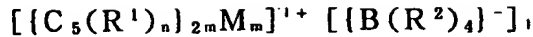
15

20

25

## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式(I)



- 5 (式中、Mは中心核遷移金属であり；C<sub>5</sub>はシクロペンタジエニルを表し；R<sup>1</sup>はシクロペンタジエニルの炭素に結合する電子供与性置換基であり；nは4又は5であり；mは1又は2であり；lは1又は2であり；R<sup>2</sup>はホウ素原子(B)に配位する配位子であり、4つのR<sup>2</sup>は同一である)で表される新規なイオン会合体結晶性物質。
- 10 2. カチオン重合性有機物質用の光潜在性重合開始剤において、請求項1記載のイオン会合体結晶性物質でなることを特徴とする、光潜在性重合開始剤。
3. 一般式(I)における中心核遷移金属(M)が、Ti、Zr、Fe、Ru、Osでなる群から選ばれるものである、請求項2記載の光潜在性重合開始剤。
- 15 4. 一般式(I)におけるシクロペンタジエニルの電子供与性置換基(R<sup>1</sup>)が、相互に同一又は相違するものであって、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ジアルキル基、シリル基でなる群から選ばれるものである、請求項2記載の光潜在性重合開始剤。
5. 一般式(I)で表されるイオン会合体結晶性物質を構成する単核又は
- 20 二核構造のメタロセン誘導体カチオンが、ビス(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-n-プロピル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス
- 25 (1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)鉄カチオン、ビス(1-n-プロピル-2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)鉄カ



チオン、ビス(1-フェニル-2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタニエニル)鉄カチオン、オクタメチルフェロセノファンカチオン、オクタエチルフェロセノファンカチオン、ジフェロセン誘導体カチオンでなる群から選ばれるものである、請求項2記載の光潜在性重合開始剤。

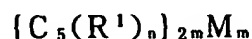
- 5 6. 一般式(I)における配位子( $R^2$ )が、アリール基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンハロホルム化アリール基、シクロアルキニル基、ハロゲン化シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキニル基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アルカジエニル基、アルカトエニル基、アルキニル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アル
- 10 カジエニル基、ハロゲン化アルカトエニル基、ハロゲン化アルキニル基、複素環基でなる群から選ばれるものである、請求項2記載の光潜在性重合開始剤。

7. 一般式(I)で表されるイオン会合体結晶性物質を構成する四座配位ボラート錯体アニオンが、テトラキス(4-フルオロフェニル)ボラート
- 15 アニオン、テトラキス(4-フルオロビフェニル)ボラートアニオン、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニオン、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ボラートアニオン、テトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(3-フルオロ
- 20 プロパン)ボラートアニオン、テトラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ボラートアニオン、テトラキス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(ノナフルオロブチル)ボラートアニオン、テトラキス(パーフルオ
- 25 ロヘキシル)ボラートアニオン、テトラキス(パーフルオロペンチル)ボラートアニオン、テトラキス(パーフルオロオクチル)ボラートアニオン、

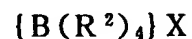
- テトラキス(パーフルオロ-3-メチルブチル)ボラートアニオン、テトラキス(パーフルオロ-5-メチルブチル)ボラートアニオン、テトラキス(ヘプタフルオロプロピル)ボラートアニオン、テトラキス(3,5-ジクロロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-クロロフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(ベンジルクロライド)ボラートアニオン、テトラキス(クロロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロブチル)エチル]ボラートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロヘキシル)エチル]ボラートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロオクチル)エチル]ボラートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチル]ボラートアニオン、テトラキス[2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチル]ボラートアニオン、テトラキス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)ボラートアニオン、テトラキス(1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル)ボラートアニオン、テトラキス(1H-パーフルオロヘキシル)ボラートアニオン、テトラキス(1,1-ジフルオロエチル)ボラートアニオン、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]ボラートアニオン、テトラキス(4-トリフルオロメチルベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(3,5-ジフルオロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(4-フルオロベンジル)ボラートアニオン、テトラキス(4-エトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-メトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4,5-ジメトキシフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(4-ブチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(第3級-ブチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(フェニル)ボラートアニオン、テトラキス(ビフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(テルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス(メシチル)ボラートアニオン、テトラキス(ペンタメチルフェニル)ボラートアニオン、テトラキス[3,5-(ジメチル)フェニル]ボラートアニオン、

テトラキス(シクロプロピル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロブチル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロヘキシル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロペンチル)ボラートアニオン、テトラキス(シクロオクチル)ボラートアニオン、テトラキス(フェノキシブチル)ボラートアニオンでなる群から選ばれるものである請求項2記載の光潜在性重合開始剤。

8. 請求項1記載のイオン会合体結晶性物質を製造する方法において、一般式(II)



10 (式中、M、 $C_5$ 、 $R^1$ 、 $m$ 及び $n$ は前記と同意義である)で表される単核又は二核構造のメタロセン誘導体と、一般式(III)



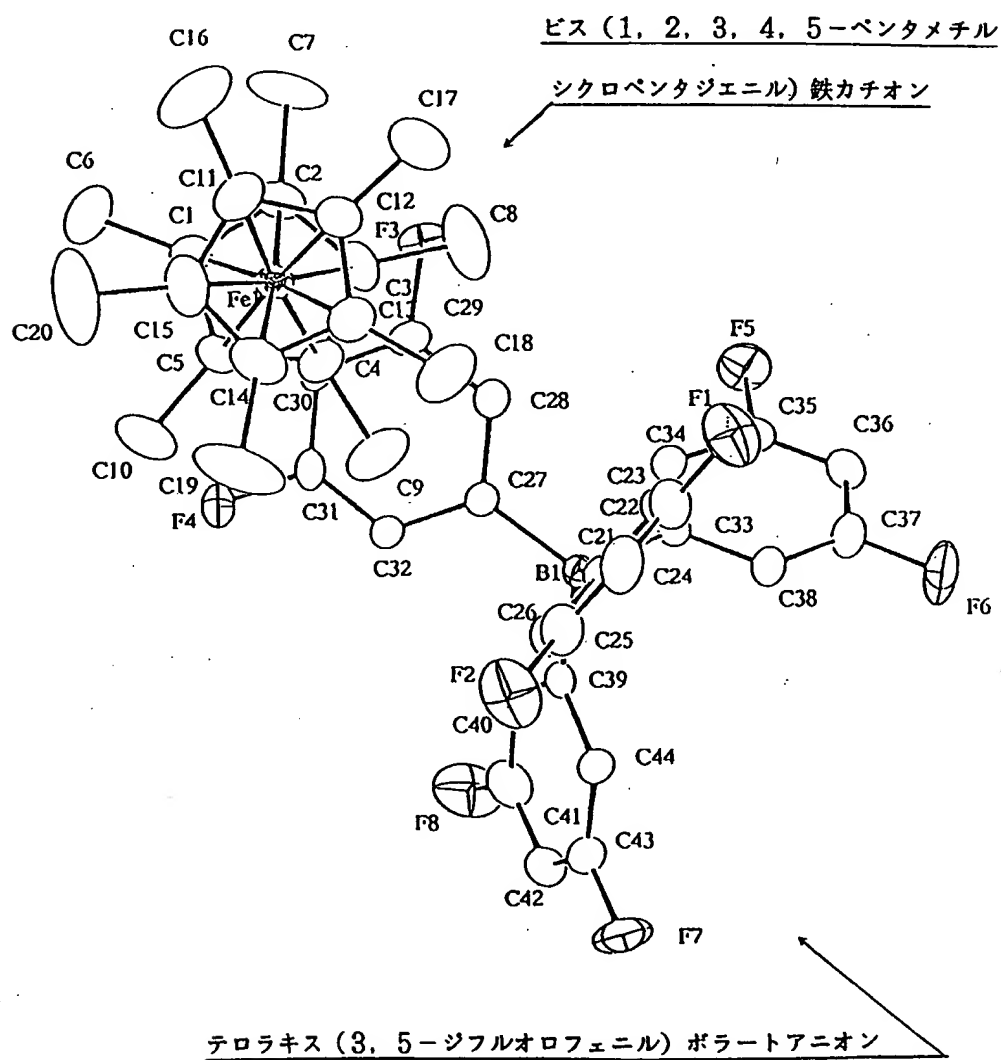
(式中、 $R^2$ は前記と同意義であり、Xはアルカリ金属原子である)で表される四座ボラート錯体化合物とを反応させることを特徴とする、イオン会合体結晶性物質の製法。

1/2

## 第 1 図

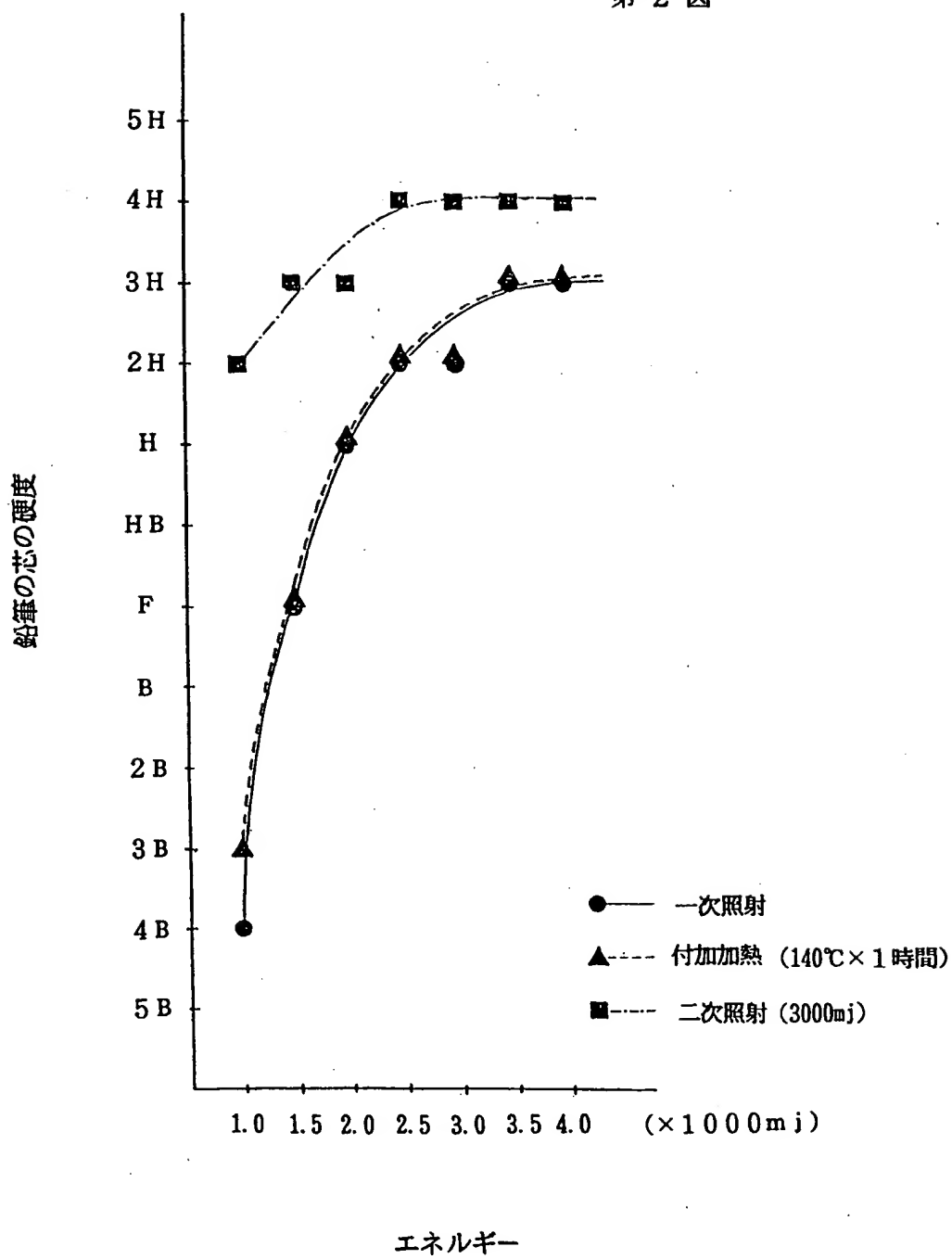
X線解析によるビス (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) 鉄／

テロラキス (3, 5-ジフルオロフェニル) ボラートの結晶構造



2/2

第 2 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03379

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C07F17/00, C08F4/60, C08G59/00, C08G59/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C07F17/00, C08F4/60, C08G59/00, C08G59/68

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI (DIALOG), WPI/L (QUESTEL)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-117311, A (Autex, Inc.), 14 May, 1993 (14. 05. 93) & EP, 540371, A1 & CA, 2074302, A & US, 5389700, A & US, 5480918, A & DE, 69223593, E & ES, 2113418, T3	1-8
A	JP, 2-182701, A (The Mead Corp.), 17 July, 1990 (17. 07. 90) & EP, 368629, A1 & CA, 2000253, A & US, 4954414, A & CN, 1042723, A & DE, 68928233, E	1-8
A	JP, 62-143044, A (The Mead Corp.), 26 June, 1987 (26. 06. 87) & EP, 223587, A1 & BR, 8605710, A & DK, 8605537, A & US, 4772541, A & CN, 8608826, A & DE, 3677527, G & CA, 1284740, C	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search  
23 October, 1998 (23. 10. 98)

 Date of mailing of the international search report  
4 November, 1998 (04. 11. 98)

 Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03379

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>o</sup> C07F 17/00, C08F 4/60, C08G 59/00, C08G 59/68

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>o</sup> C07F 17/00, C08F 4/60, C08G 59/00, C08G 59/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI (DIALOG), WPI/L (QUESTEL)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-117311, A (オーテックス株式会社) 14. 5月. 1993 (14. 05. 93) & EP, 540371, A1 & CA, 2074302, A & US, 5389700, A & US, 5480918, A & DE, 69223593, E & ES, 2113418, T3	1-8
A	JP, 2-182701, A (ザ・ミード・コーポレーション) 17. 7月. 1990 (17. 07. 90) & EP, 368629, A1 & CA, 2000253, A & US, 4954414, A & CN, 1042723, A & DE, 68928233, E	1-8
A	JP, 62-143044, A (ザ・ミード・コーポレーション) 26. 6月. 1987 (26. 06. 87) & EP, 223587, A1 & BR, 8605710, A & DK, 8605537, A & US, 4772541, A & CN, 8608826, A & DE, 3677527, G & CA, 1284740, C	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 10. 98

国際調査報告の発送日

04.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高堀 栄二

電話番号 03-3581-1101 内線 3445

4H

9281